# MAGNETISCHE ANISOTROPIE IN ORTHORHOMBISCHEM $MnAs_{0.97}P_{0.03}$

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Hermann Berg
aus Ovenstädt

Göttingen 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0028

# MAGNETISCHE ANISOTROPIE IN ORTHORHOMBISCHEM $MnAs_{0.97}P_{0.03}$

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Hermann Berg
aus Ovenstädt

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof.Dr.H.-U. Harten
Korreferent: Prof.Dr.P. Haasen

Tag der mündl. Prüfung : 29. 4. 1976

Inhaltsverzeichnis


| | | Seite |
|---|---|---|
| I. | Einleitung | 1 |
| II. | Experimentelles | 2 |
| IIa. | Probenpräparation | 2 |
| IIb. | Meßanordnung | 4 |
| III. | Meßergebnisse und Auswertung | 7 |
| IIIa. | Die Orientierungsbestimmung | 7 |
| IIIb. | Die Richtungsabhängigkeit des magnetischen Momentes | 11 |
| IIIc. | Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes | 18 |
| IIId. | Spontane magnetische Momente bei H=o | 21 |
| IV. | Diskussion | 22 |
| IVa. | Anisotropie des magnetischen Momentes | 22 |
| IVb. | Doppelaustauschmodell | 25 |
| IVc. | Austauschwechselwirkungen | 27 |
| V. | Zusammenfassung | 28 |
| | Literaturhinweise | 29 |

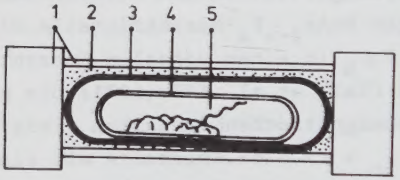
## I Einleitung

Die Verbindungen MnBi,MnSb und MnAs sind alle ferromagnetisch und zeigen relativ hohe Curietemperaturen.Für die der ferromagnetischen Ordnung zugrunde liegenden Austauschwechselwirkungen ist ferromagnetischer Superaustausch (Goodenough 1963) und ferromagnetischer Superaustausch mit überlagertem Doppelaustausch (ebenfalls ferromagnetisch) vorgeschlagen worden (Bärner 1976).Superaustauschwechselwirkungen zwischen Kationen mit lokalisierten Elektronenzuständen lassen sich mit Hilfe der Goodenough-Kanamori-Regeln abschätzen (Goodenough 1963).Für $Mn^{3+}$-Kationenpaare im high-spin-Zustand,wie es näherungsweise für MnAs erfüllt ist,ist die Kopplung schwach ferromagnetisch oder antiferromagnetisch;für $Mn^{3+}$-Paare im low-spin-Zustand,wie es näherungsweise für $MnAs_{1-x}P_x$ für $T < T_{hl}$ erfüllt ist,ist die Kopplung antiferromagnetisch.Einem Antiferromagneten ähnelndes Verhalten zeigen $MnAs_{1-x}P_x$-Mischkristalle mit einem Gesamtspin von etwa 2.7 $\mu_B$ in einem schmalen Konzentrationsbereich $0.15 > x > 0.03$ (Hall et al. 1970,1971).Die größte Übereinstimmung mit antiferromagnetischem Verhalten findet man bei einer Konzentration $x = x_c + \Delta \sim 0.03$.Kristalle mit einem Phosphoranteil $x < x_c - \Delta$ verhalten sich ferromagnetisch.Beide Bereiche sind durch eine sehr schmale Mischungslücke $2\Delta$ voneinander getrennt (Bärner 1971).Zur Beobachtung einer möglichst ungestörten antiferromagnetischen Struktur benötigt man daher Proben mit $x = x_c + \Delta$ .Kleine Einkristalle dieser Substanzen können mit sehr guter Homogenität hergestellt werden.Eine dabei auftretende leichte Streuung in der Phosphorkonzentration einzelner Kristalle ermöglicht es,Proben auszuwählen mit $x \sim x_c + \Delta$. Messungen der Magnetisierung in verschiedenen Kristallrichtungen sollen klären,welche Spinstruktur verwirklicht ist.

## II Experimentelles

### IIa Probenpräparation

$MnAs_{1-x}P_x$-Einkristalle wurden nach einem von K.Bärner angegebenen Verfahren hergestellt (Bärner 1971).Als Ausgangsmaterialien dienten Mangan ( ≥ 99.995%,Koch-Light-Laboratories Ltd.),metallisches Arsen (rein,Riedel-de Haen AG) und roter Phosphor in Pulverform (Fe : o.2%,gelber Phosphor : o.o2%, Merck AG).Die drei Komponenten werden gepulvert,Mangan und Phosphor im Verhältnis 1:x mit einem Überschuß Arsen (2·(1-x)) vermischt und unter einem Druck von o.1 Torr in einem Glasrohr (Sovirel) eingeschmolzen.Ein weiteres Glasrohr (Supremax,Erweichungstemperatur >1ooo C) und ein beidseitig verschlossenes Eisenrohr fingen den hohen Arsendampfdruck ab,der beim Durchfahren des Temperaturprogramms auftrat (Fig.1).




| Temperatur | Glühdauer |
|---|---|
| 6oo C | 2 h |
| 75o C | 5 h |
| 85o C | 18 h |
| $T_g$=95o/6o C | 18-36 h=$t_g$ |

Fig.1 Gefäß zur Probenherstellung und Temperaturprogramm
1. Eisenrohr,beidseitig verschlossen
2. Quarzmehl
3. Glasrohr (Supremax)mit hoher Erweichungstemperatur
4. Glasrohr (Sovirel) mit Probenmaterial
5. Einkristall

Bei dieser Behandlung verbindet sich der größte Teil der Substanzen zu einem polykristallinen $MnAs_{1-x}P_x$-Regulus,auf dessen Oberfläche eine Vielzahl kleiner Einkristalle (sog. Whisker) mit nahezu gleicher Zusammensetzung wachsen.Der Vergleich von Gitterkonstanten und magnetischen Ordnungstemperaturen mit Literaturwerten zeigt,daß der Phosphor nahezu quantitativ in den Kristall eingebaut wird.Das überschüssige Arsen sublimiert an der Gefäßwand.Der Arsendampfdruck,die Glühdauer $t_g$ und die Glühtem-

peratur $T_g$ bestimmen dabei in noch nicht systematisch untersuchter Weise Zahl und Größe der entstandenen Einkristalle.Die Whisker besitzen makroskopisch die Gestalt von Schraubenfedern (Fig.2).Ihre Länge L kann 5 mm,der Drahtdurchmesser 2oo µm erreichen;die Masse bis zu 1oo µg betragen.Bei der Wendel verändert die Drahtachse ständig ihre Lage im Raum,besitzt jedoch gegen die Schraubenachse den festen Winkel $\alpha$.Während einer Windung läuft sie auf einem Kegel mit dem Öffnungswinkel $2\alpha$ um die Schraubenachse um.Die Extremfälle $\alpha = o^\circ$ (Stäbe) und $\alpha = 9o^\circ$ (Ringsegmente) treten relativ selten auf.Ein schraubenförmiger Whisker besitzt über die gesamte Länge eine einheitliche Orientierung,als sei er aus einem Einkristall herausgeschnitten.

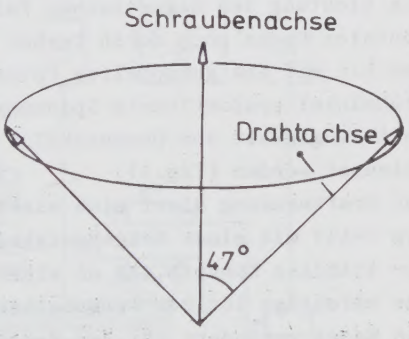



Fig.2 Makroskopische Gestalt der Einkristalle

IIb Meßanordnung

Die Bestimmung der Magnetisierung M und der magnetischen Suszeptibilität $\chi_m$ erfolgt nach der Faraday-Methode. Dabei wird die Kraft gemessen,die auf eine Probe im inhomogenen Magnetfeld ausgeübt wird.Ein Elektromagnet (Bruker B-E1oC8a mit Netzgerät B-MN 12o/1o Si 6n) erzeugt die benötigten Felder und Feldgradienten.Sie werden mit einer Hallsonde ausgemessen. Speziell geformte Gradientenpolschuhe ermöglichen einen vertikalen,linearen Feldgradienten (z-Richtung),so daß sich für die gemessene Kraft ergibt :

$$K = K_z = M \cdot \frac{dH}{dz} = \chi_m \, m \cdot H \cdot \frac{dH}{dz}$$

Die Richtung des magnetischen Feldvektors kann in der horizontalen Ebene noch durch Drehen des Magneten vorgegeben werden.Ein mit ihm gekoppeltes Potentiometer liefert eine dem Drehwinkel proportionale Spannung.Die Magnetisierung kann dann in Abhängigkeit vom Drehwinkel $\alpha$ mit einem XY-Schreiber aufgezeichnet werden (Fig.3).

Zur Kraftmessung dient eine elektronische Mikrowaage (Sartorius Typ 4411) mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 1$ µg.Sie ruht auf einer stabilen Konsole,die an einer massiven Außenwand des Gebäudes befestigt ist.Der Waagebalken der automatisch kompensierenden Waage verändert bei der Messung seine Lage nicht.Dadurch befindet sich die Probe immer im gleichen Feld und Feldgradienten (Fig.3).

Eine aus dünnen Kupferdrähten bestehende,leiterförmige Halterung verhindert während der Drehung des Magneten eine Drehung der Probe.Diese hängt an einem 2o µm starken Kupferdraht mit kleinen Winkelmarkierungen,der den unteren Teil der Aufhängung bildet.Die kleine magnetische Suszeptibilität der Halterung ist im gesamten Temperaturbereich ausgemessen und vom Probeneffekt abgezogen worden.

Die Einstellung der Temperatur zwischen 5 K und 5oo K erfolgt mit Hilfe eines Kryostaten (Oxford Instruments,CF 2oo) mit einer Genauigkeit von $\pm$ o.5 K.Durch den konstanten Fluß eines Kühlmittels (flüssiger Stickstoff oder flüssiges Helium) wird

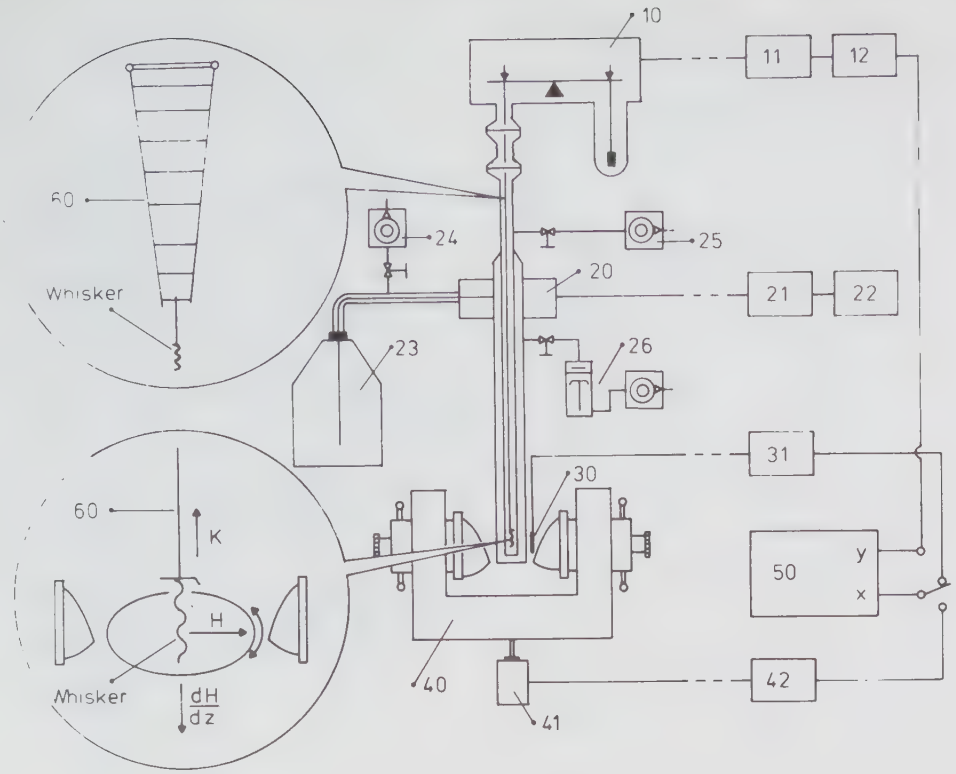



Fig.3 Meßanordnung

1o.Mikrowaage
11.Regelgerät für Mikrowaage mit digitaler Anzeige
12.A/D-Wandler

2o.Kryostat
21.PID-Regler
22.Digitale Temperaturanzeige
23.Vorratsgefäß für fl. $H_2$ oder $N_2$
24.Pumpe und Nadelventil zur Regelung des Kühlmittelflusses
25.Pumpe zum Evakuieren des Probenraums
26.Pumpstand für Isoliervakuum

3o.Hallsonde mit
31.Regelgerät

4o.Elektromagnet
41.Potentiometer
42.Spannungsquelle

5o.XY-Schreiber
6o.Probenhalter

die Temperatur grob eingestellt;eine Heizung sorgt in Verbindung mit einem Gold-o.o3% Eisen-Chromel-Thermoelement und einem PID-Regler (Oxford Insruments,SCL 1816) für die Feineinstellung (Fig.3).
Der Probenraum wird mit Heliumgas gespült und anschließend bis zu einem Druck von 1 Torr evakuiert.Dadurch werden bei der Kraftmessung störende Fluktuationen der Gasatmosphäre vermieden,während der thermische Kontakt zwischen Wand und Probe noch weitgehend erhalten bleibt.Das thermische Gleichgewicht stellt sich nach etwa 3o min ein.Ein XY-Schreiber (Linseis Ly 7o) zeichnet dann die Meßkurven M(H) (Drehwinkel $\alpha$ fest) und M($\alpha$) (Magnetfeld H fest) auf.
Um einem festen Drehwinkel des Magneten eine Kristallrichtung zuordnen zu können,muß die Orientierung des Kristalls bezüglich der Aufhängung bekannt sein.Dazu wird der untere Teil der Halterung mit dem Whisker abgetrennt und auf einem Goniometerkopf befestigt.Aus mehreren Laueaufnahmen wird dann die Orientierung bestimmt und die <1oo> -Richtungen mit kleinen Kupferdrähten markiert.Der Goniometerkopf kann nun so gedreht werden, daß eine ausgewählte Kristallrichtung parallel zum Röntgenstrahl verläuft (Kontrolle durch Laueaufnahme).In dieser Lage wird aus der dem Röntgenstrahl entgegengesetzten Richtung,jedoch parallel zu ihm,ein längerer Draht befestigt.Dieser dient als neue Halterung,während die ursprüngliche entfernt wird (Fig.4).

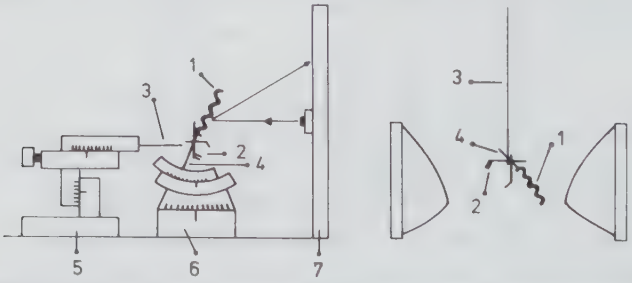



Fig.4 Orientierungsbestimmung und Befestigen einer Halterung

1. Whisker
2. Markierungen
3. neue Halterung
4. alte Halterung
5. Mikromanipulator
6. Goniometerkopf
7. Laueaufnahme

## III Meßergebnisse und Auswertung

### IIIa Die Orientierungsbestimmung

Die $MnAs_{0.97}P_{0.03}$-Mischkristalle besitzen für $T < 420$ K die orthorhombische MnP-Struktur $D_{2h}^{16}$ (Schoenflies'sche Raumgruppenbezeichnung).Die Einheitszelle wird von drei Gittervektoren $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ verschiedener Länge (a=5.698 Å,b=3.644 Å,c=6.341 Å für T = 300 K (Roger und Fruchart 1968)) aufgespannt,die paarweise aufeinander senkrecht stehen.Für den Spezialfall $c = \sqrt{3}\,b$ (6.312 Å) würde aus der zweizähligen {100}-Rotationsachse eine sechszählige.Der Kristall hätte dann die hexagonale NiAs-Struktur ( $D_{6h}^{4}$ ).Diese Struktur nimmt die Verbindung oberhalb von 420 K an.Die Umwandlung erfolgt wie bei MnAs in einem Übergang zweiter Ordnung.

Für die Orientierungsbestimmung benötigt man die Lagen der Ebenennormalen.Sie werden für die MnP-Struktur aus den angegebenen Gitterkonstanten berechnet und in verschiedene stereographische Standardprojektionen eingetragen (Computerprogramm nach Johari und Thomas 1969).Es sind dabei nur diejenigen Ebenen berücksichtigt worden,die von den Auslöschungsregeln nicht betroffen werden (Wilson und Kasper 1964).

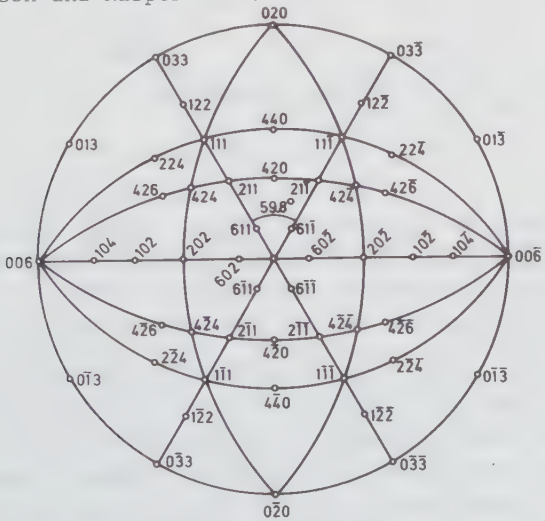



Fig.5 Stereographische 100-Standardprojektion für einen orthorhombischen Kristall mit :
a = 5.698 Å , b = 3.644 Å , c = 6.341 Å

In Figur 6 sind die Reflexe einer Laueaufnahme des in Fig.2 gezeigten Whiskers eingetragen.Dabei sind die Punkte jedoch schon so gewälzt,daß ein niedrig indizierter Punkt in der Mitte liegt.Zum Vergleich ist eine oo1-Standardprojektion skizziert,die gut zu den Reflexen paßt.

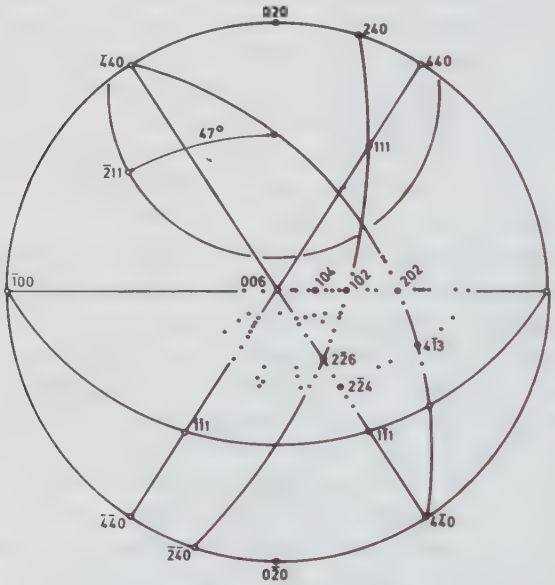



Fig.6 Röntgenreflexe eines Whiskers in einer oo1-Standard-Projektion mit Lage der Schraubenachse und den Lagen der Drahtachse ( $\alpha = 47^{\circ}$)

Die raumfeste Schraubenachse ist durch ein o markiert,die Drahtachse läuft bei jeder Windung einmal auf dem eingetragenen Kreis um.Figur 6 zeigt,daß sie einmal pro Windung mit einer [211]-Ebenennormalen zusammenfällt.Bei schraubenförmigen MnAs-Whiskern hat sich gezeigt,daß die Lage der Schraubenachse stets über den Steigungswinkel entweder mit der (o1o) - oder der(211) - Ebene in dieser Weise in Beziehung steht.Diese Ebenen sind

durch ein Kation-Anion-Verhältnis (Mn : As(P)) von 1 : 1 ausgezeichnet.Dieser Befund ist daher wahrscheinlich auf einen speziellen Wachstumsmechanismus zurückzuführen.In diesem Zusammenhang stützt er die getroffene Zuordnung der Reflexe und damit die vorgenommene Orientierung.Die Figur 7a zeigt eine Laueaufnahme,die von relativ seltenen,nahezu stabförmigen Whisker (W2) gemacht worden ist.

Fig.7a Laueaufnahme des Whiskers W2 in nahezu 1oo-Orientierung

In Figur 7b sind Röntgenreflexe mehrerer Laueaufnahmen dieses Kristalls in eine Standardprojektion eingetragen.Die Abweichung der Stabachse von der [o1o]-Richtung beträgt etwa $1o^{o}$. Dieser Whisker ist demnach von einem anderen Wachstumstyp als der zu Beginn gezeigte.

---

Anmerkung : In diesem und den folgenden Abschnitten werden die Miller'schen Indizes einer Ebene in (),die einer Richtung in[] gesetzt.Die Bezeichnung <1oo> wird benutzt,wenn die Aussage für [1oo],[o1o],[oo1] gelten soll.Kristallographisch sind diese drei Richtungen jedoch nicht gleichwertig.

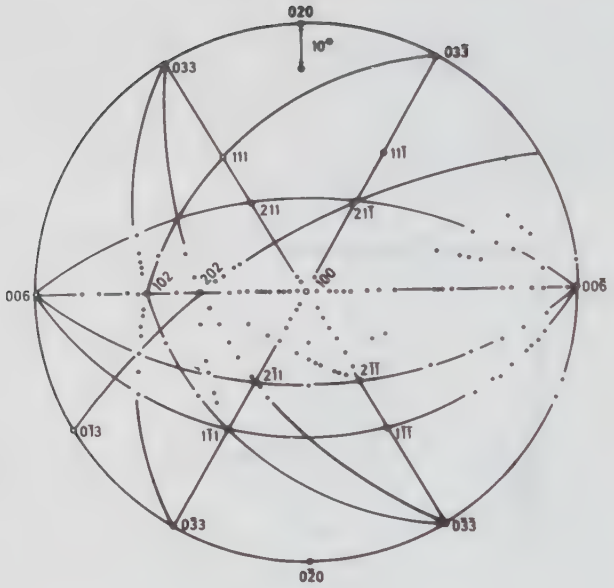



Fig.7b Röntgenreflexe des Whiskers W2,die mehreren Laue-aufnahmen senkrecht zur Stabachse entnommen sind

IIIb Die Richtungsabhängigkeit des magnetischen Momentes

Mit der in Abschnitt IIb beschriebenen Meßanordnung läßt sich das magnetische Moment M des Kristalls in jeder beliebigen Kristallrichtung messen.Die erhaltene Abhängigkeit des magnetischen Momentes vom Winkel zwischen Feld und einer ausgezeichneten Kristallrichtung M( α ) entsprechen daher nicht den üblichen Anisotropiekurven.
Für Untersuchungen der Richtungsabhängigkeit ist der stabförmige Whisker besonders geeignet : Wenn die Halterung in Stabrichtung angebracht ist,kann die Gestaltsanisotropie unberücksichtigt bleiben,da H immer senkrecht zum Stab steht.Außerdem fällt die Feldrichtung einmal genau mit der [oo1] -Richtung und einmal nahezu mit der [1oo]-Richtung zusammen (vergl. Fig. 7b). Die Abhängigkeit der Magnetisierung M( α ) vom Drehwinkel des Magnetfeldes bezüglich einer festen Raumrichtung ist in Fig.8 für T = 7o K und B = o.65 T gezeigt.

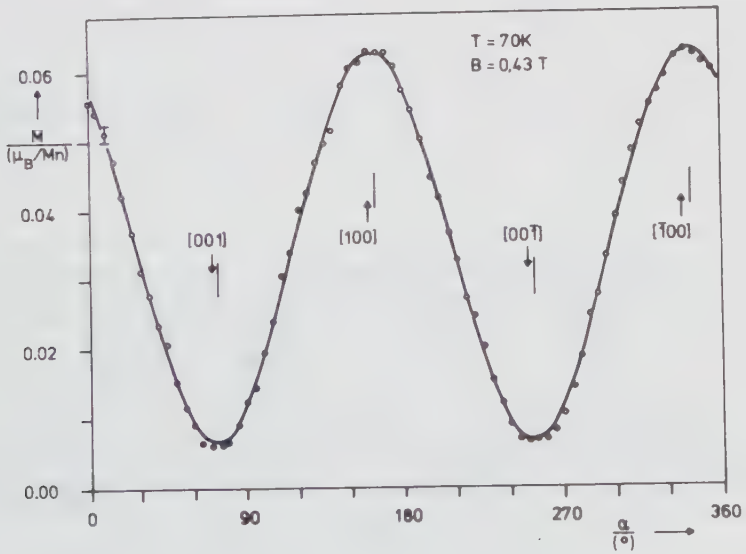



Fig.8 Die Magnetisierung als Funktion des Drehwinkels α des Magneten (senkrecht zur Achse des stabförmigen Whiskers)

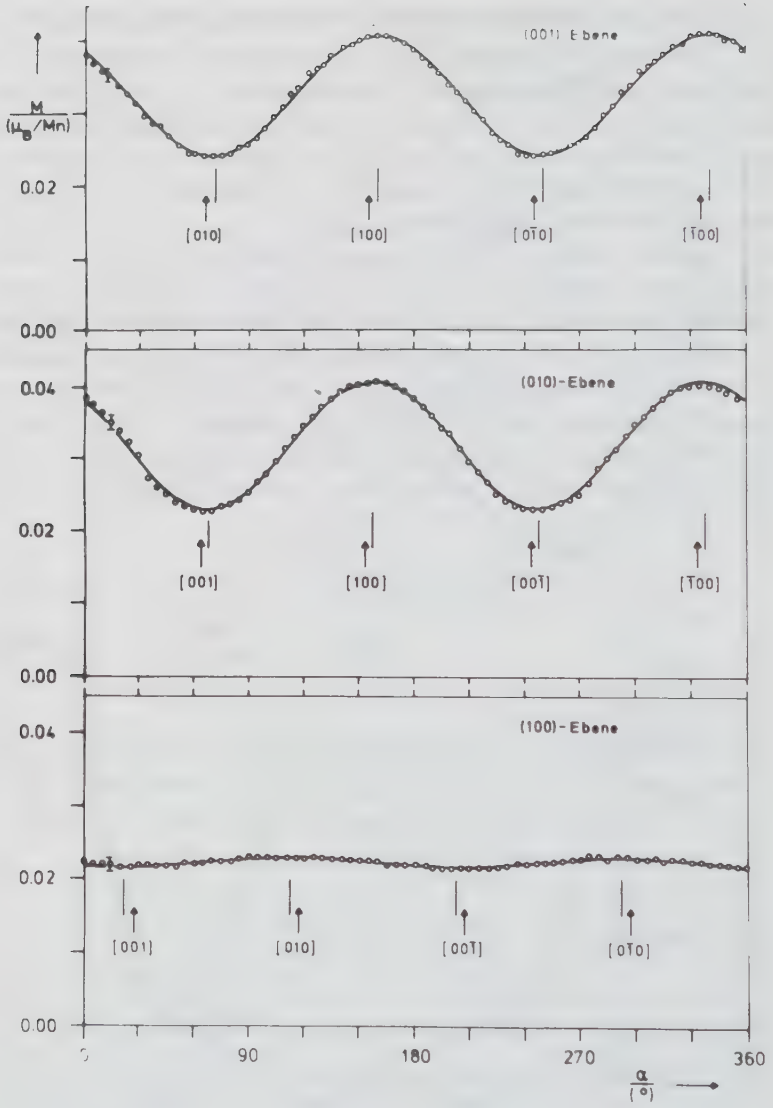



Fig.9 Die Veränderung der Magnetisierung M beim Drehen des Magnetfeldes in der (oo1)-,(o1o)- und (1oo)-Ebene für T = 2oo K und B = o.83 T

Der periodische Verlauf mit zwei Maxima und zwei Minima für eine volle Drehung des Magneten ist charakteristisch für alle gemessenen M( α )-Kurven.Die Zuordnung von Kristallrichtung und Drehwinkel α enthalten zwei Pfeile,die die [1oo]- und die[oo1]-Richtung markieren.Ihre Lagen stimmen mit denen der Extrema nahezu überein (Maximum : [1oo],Minimum : [oo1]).Die Abweichung von $3^{o}$ liegt noch im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 5^{o}$).Die in [1oo]-Richtung erreichte maximale Magnetisierung ($M_{1oo}$ von o.13 $\mu_B$/Mn) würde ein Entmagnetisierungsfeld $H_e$ von einigen Oe ergeben.Dies ist gegenüber den äußeren Feldern von einigen kOe völlig zu vernachlässigen.Die Gestaltsanisotropie kann man damit auch für alle weiteren Messungen unberücksichtigt lassen. Figur 9 zeigt drei M( α )-Kurven für den stabförmigen Whisker, bei denen das Magnetfeld jeweils in einer anderen Ebene gedreht worden ist.Das absolute Maximum der Magnetisierung liegt danach in der [1oo]-Richtung,das absolute Minimum in der [oo1]-Richtung;für $M_{o1o}$ ergibt sich ein Wert etwas über dem von $M_{oo1}$. Die Magnetisierung hängt in allen drei Richtungen linear vom Feld ab (Fig.1o).

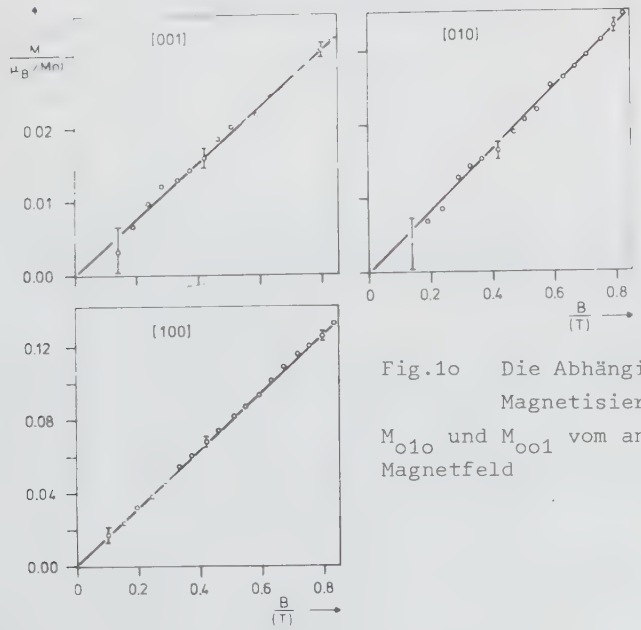



Fig.1o Die Abhängigkeit der Magnetisierungen $M_{1oo}$, $M_{o1o}$ und $M_{oo1}$ vom angelegten Magnetfeld

Die Abhängigkeit der Magnetisierung läßt sich demnach schreiben als :

$$(I) \qquad \begin{aligned} M_{1oo} &= \chi_{1oo} \cdot H \qquad (H \parallel [1oo]) \\ M_{o1o} &= \chi_{o1o} \cdot H \qquad (H \parallel [o1o]) \\ M_{oo1} &= \chi_{oo1} \cdot H \qquad (H \parallel [oo1]) \end{aligned}$$

Nimmt man an,daß bei einem Magnetfeld in beliebiger Kristallrichtung für die induzierte Magnetisierung nur die Feldkomponenten in den <1oo> -Richtungen maßgebend sind,so läßt sich dieser Wert berechnen.In Figur 11 wird die Richtung von H bezüglich der <1oo> -Gitterrichtungen durch die Polarkoordinaten $\varphi$ und $\vartheta$ beschrieben.

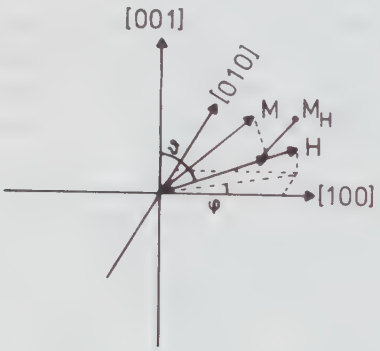



Fig.11 Die Lagen des induzierten magnetischen Momentes $\vec{M}$ und des gemessenen $\vec{M}_H$ bei willkürlicher Lage des Magnetfeldes $\vec{H}$ bezüglich der Gitterrichtungen

Die Feldkomponenten in den <1oo> -Richtungen betragen dann :

$$\begin{aligned} H_{1oo} &= H \cdot \sin\vartheta \cos\varphi \qquad H = |\vec{H}| \\ H_{o1o} &= H \cdot \sin\vartheta \sin\varphi \\ H_{oo1} &= H \cdot \cos\vartheta \end{aligned}$$

Und weiter nach (I) :

$$M_{1oo} = \chi_{1oo} \cdot H \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi$$
$$M_{o1o} = \chi_{o1o} \cdot H \cdot \sin\vartheta \cdot \sin\varphi$$
$$M_{oo1} = \chi_{oo1} \cdot H \cdot \cos\vartheta$$

Da jedoch nur die Komponente $M_H$ der Magnetisierung gemessen wird,die parallel zum angelegten äußeren Feld ist,ergibt sich :

$$M_H = \frac{\vec{M}\cdot\vec{H}}{H} = (M_{1oo},M_{o1o},M_{oo1})(H_{1oo},H_{o1o},H_{oo1})/H$$
$$= (\chi_{1oo} \cdot \sin^2\vartheta \cdot \cos^2\varphi + \chi_{o1o} \cdot \sin^2\vartheta \cdot \sin^2\varphi + \chi_{oo1} \cdot \cos^2\vartheta)H$$

Untersucht man nur die Abhängigkeit in einer Ebene ($\vartheta = 90^o$),so vereinfacht sich die Beziehung zu :

$$M_H = (\chi_{1oo} \cos^2\varphi + \chi_{o1o} \sin^2\varphi) \cdot H$$

Die durchgezogenen Kurven in den Figuren 8 und 9 zeigen jeweils den hiernach berechneten Verlauf von $M(\alpha)$,der in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten steht.
Die in den Kristallrichtungen gemessenen Suszeptibilitäten $\chi(\vartheta,\varphi)$bilden damit ein Suszeptibilitätsellipsoid,dessen Hauptachsen mit den orthorhombischen Kristallachsen zusammenfallen.
Bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern zeigt sich eine systematische Abweichung des gemessenen magnetischen Momentes in Richtung höherer Werte,ohne daß jedoch die Extrema verschoben werden (Fig.12).
Eine unveränderte Lage der Maxima und Minima findet man in allen gemessenen $M(\alpha)$-Kurven,bei denen Magnetfeldrichtung,Feldstärke oder Temperatur variiert wurden.In den Figuren 14 und 15 sind mehrere $M(\alpha)$-Abhängigkeiten dargestellt,bei denen das Magnetfeld erhöht (Fig.14) oder die Temperatur erniedrigt wurde (Fig.15).Für zwei verschiedene Whisker (W2 und W3) sind in Figur 13 die so ausgezeichneten Lagen der Extrema in Bezug auf die Kristallachsen eingetragen.Die Großkreise geben jeweils die Ebene an,in der das Magnetfeld gedreht wurde.

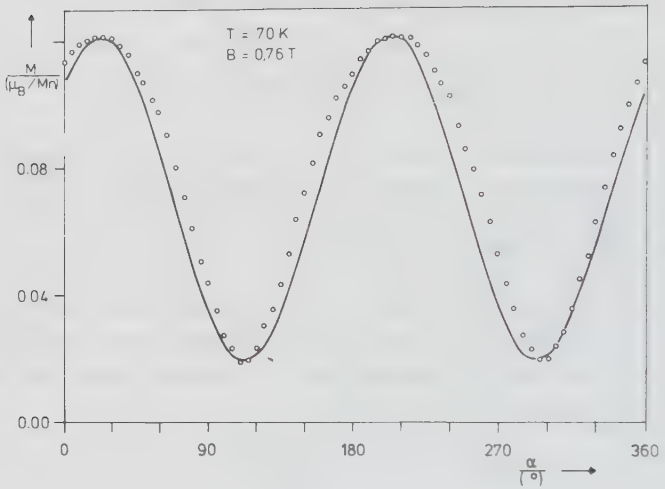



Fig.12 Richtungsabhängigkeit des magnetischen Momentes bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern

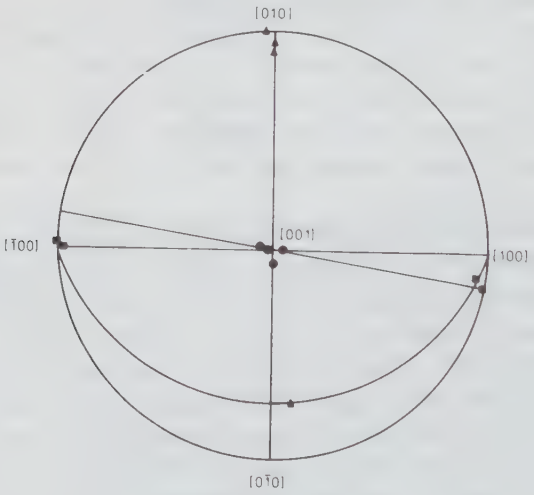



Fig.13 Die Lagen der Extrema in den M( α )-Kurven in Bezug auf die Kristallachsen (Großkreise skizzieren die Ebenen,in denen das Magnetfeld gedreht wurde)

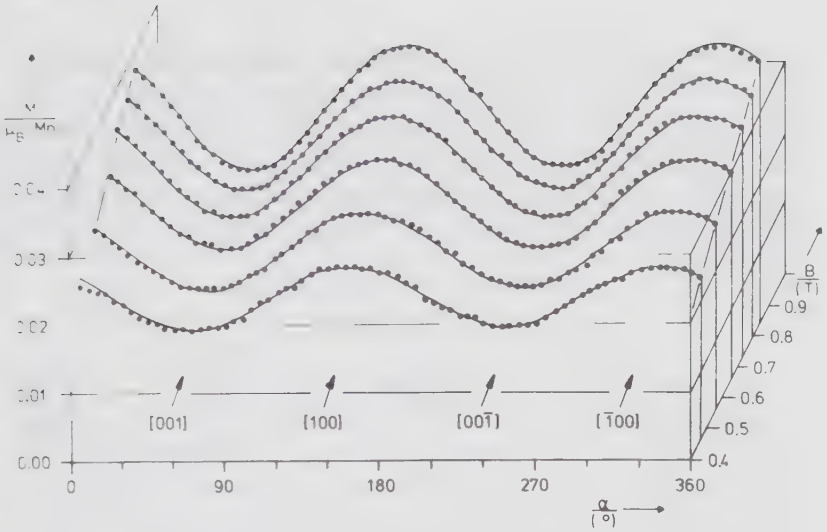



Fig.14 Die Abhängigkeit der Magnetisierung M von Kristallrichtung und Magnetfeld bei T = 2oo K

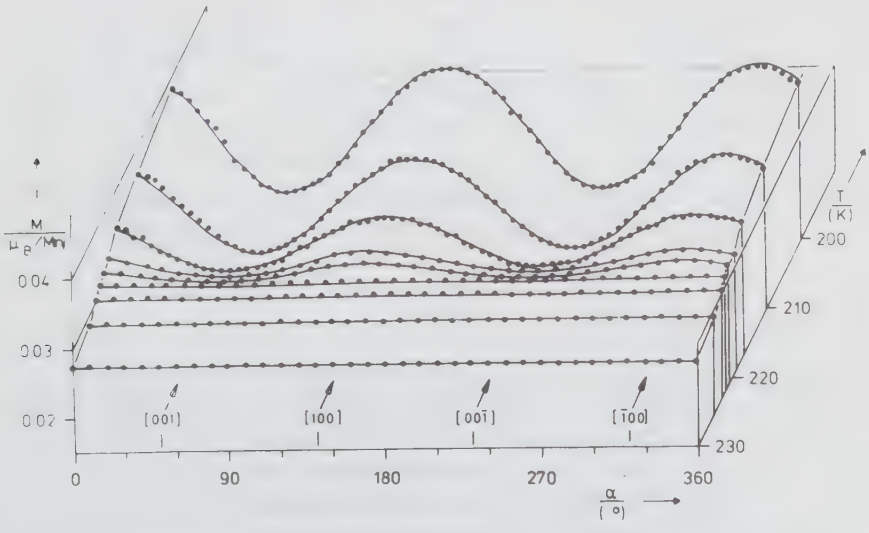



Fig.15 Die Abhängigkeit der Magnetisierung M von Kristallrichtung und Temperatur bei B = o.76 T

IIIc Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes

Aus Figur 15,die die Veränderung der M( α )-Kurven mit der Temperatur zeigt,kann man entnehmen,daß der Kristall für hinreichend hohe Temperaturen $T > T_N = 221$ K ein magnetisch isotropes Verhalten zeigt.Das gemessene magnetische Moment entspricht dann dem von Polykristallen und ist für einen Whisker in Fig.16 dargestellt.

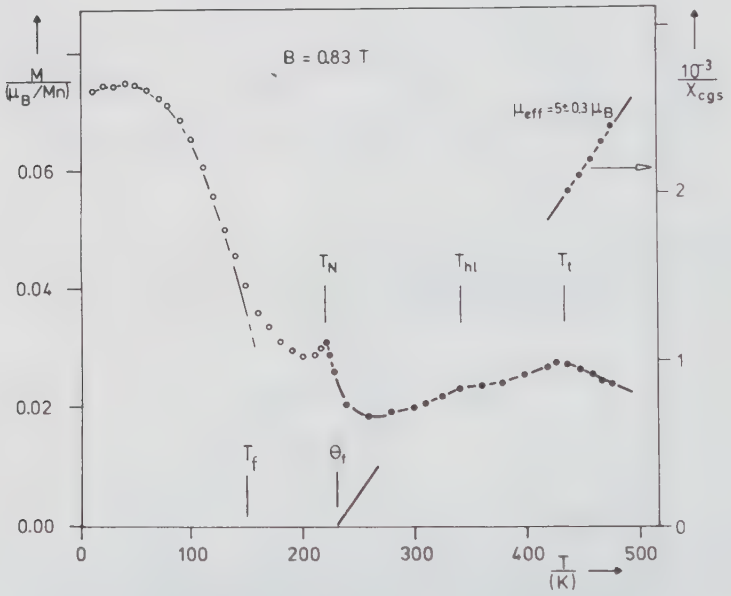



Fig.16 Das gemessene magnetische Moment eines Whiskers für $T > T_N$ (•) und das berechnete $M_{poly}$ für $T < T_N$ (o)

$T_t$ : Beginn der orthorhombischen Verzerrung

$T_{hl}$: High spin - low spin Übergang

$T_N$ : Magnetische Ordnungstemperatur (antiferromagn.)

$\Theta_f$ : Aus dem Temperaturbereich $T > T_t$ extrapolierte ferromagnetische Ordnungstemperatur

$T_f$ : 'Ferromagnetische' Ordnungstemperatur

Oberhalb einer Umwandlungstemperatur $T_t$ besitzt der Kristall die NiAs-Struktur, in der die Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht mit einem effektiven Moment $\mu_{eff} \sim 4.95\,\mu_B$, wie es für einen $Mn^{3+}$-Zustand ($4\,\mu_B$/Mn bei g=2) erwartet wird. Unterhalb von $T_t$ nimmt die orthorhombische Verzerrung des Kristalls bis etwa 2oo K ständig zu, wobei sich das magnetische Moment von $4\,\mu_B$/Mn auf etwa $2.7\,\mu_B$/Mn verringert. Dies vollzieht sich im wesentlichen bei einer Temperatur $T_{hl}$, die damit einen high-spin low-spin Übergang charakterisiert (Bärner 1976).

Unterhalb der Temperatur $T_N$ setzt das anisotrope Verhalten ein. $T_N$ bedeutet daher eine magnetische Ordnungstemperatur. Man unterscheidet nun $M_{1oo}$, $M_{o1o}$ und $M_{oo1}$, die auch zur Beschreibung der Magnetisierung in anderen Kristallrichtungen ausreichen. In Figur 17 ist der Verlauf von $M_{1oo}$, $M_{o1o}$ und $M_{oo1}$ in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei verschiedene Whisker dargestellt. $M_{o1o}$ und $M_{oo1}$ nehmen zunächst ab und zeigen erst bei tiefen Temperaturen einen schwachen Anstieg, ohne jedoch ihren Wert bei $T_N$ merklich zu übersteigen. Demgegenüber findet man in der [1oo]-Richtung schon bei $T_N$ eine leichte Zunahme des magnetischen Momentes, das bei tiefen Temperaturen dann auf mehr als das vierfache des Wertes von $M_{oo1}$ ansteigt. Der Verlauf von $M_{1oo}(T)$ ähnelt dem einer Brillouinfunktion mit einer Curietemperatur $T_f$ von etwa 15o K. Die Zunahme des Momentes in dieser Kristallrichtung bewirkt den Anstieg des magnetischen Momentes bei Polykristallen. In Figur 16 ist für $T < T_N$ der nach :

$$M_{poly} = \frac{1}{3}\cdot(\chi_{1oo} + \chi_{o1o} + \chi_{oo1})\cdot H$$

berechnete Verlauf wiedergegeben. Er stimmt qualitativ mit dem von Roger und Fruchart für Polykristalle mit etwas höherer Phosphorkonzentration gefundenen Verlauf überein. Das ausgerichtete Moment beträgt in unserem Fall jedoch selbst bei den größten zur Verfügung stehenden Feldern von o.83 T maximal o.14 $\mu_B$/Mn und erreicht damit bei weitem nicht den Sättigungswert von $2.7\,\mu_B$/Mn. Die Spinmomente des Mangan ordnen sich danach bei $T_N$ so, daß sie sich weitgehend kompensieren. Unterhalb der 'Curietemperatur' $T_f$ tritt eine ferromagnetische Komponente auf, die die Kompensation wieder aufzuheben versucht.

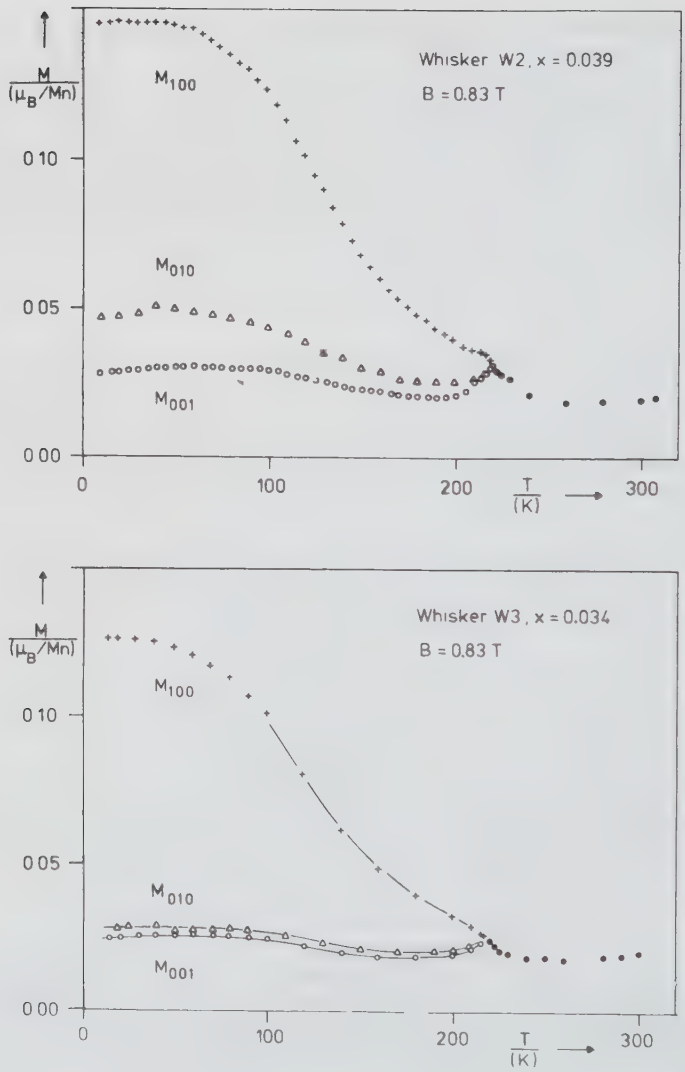



Fig.17 Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierungen $M_{1oo}$, $M_{o1o}$ und $M_{oo1}$ für zwei verschiedene Whisker. Die Phosphorkonzentration ist mit Hilfe des magnetischen Phasendiagramms bestimmt worden ( ± 1o%)

## IIId Spontane magnetische Momente $M_s$ bei H=o

Die in Figur 17 angegebenen magnetischen Momente sind in starken äußeren Magnetfeldern bestimmt worden,die diese Momente induzieren.Der Kristall könnte jedoch auch ein spontanes ferromagnetisches Moment besitzen,insbesondere in [1oo]-Richtung bei tiefen Temperaturen.Die Größe eines solchen Momentes kann man aus der Extrapolation der M(H)-Kurven auf H=o bestimmen.In allen drei Gitterrichtungen und für alle Temperaturen ergibt sich $M_s \sim o$ (Fig.18).Die Andeutung eines Achsenabschnittes in der [1oo]-Richtung erlaubt lediglich die Abschätzung : $M_{s,1oo} \leq o.o1\ \mu_B/Mn$.

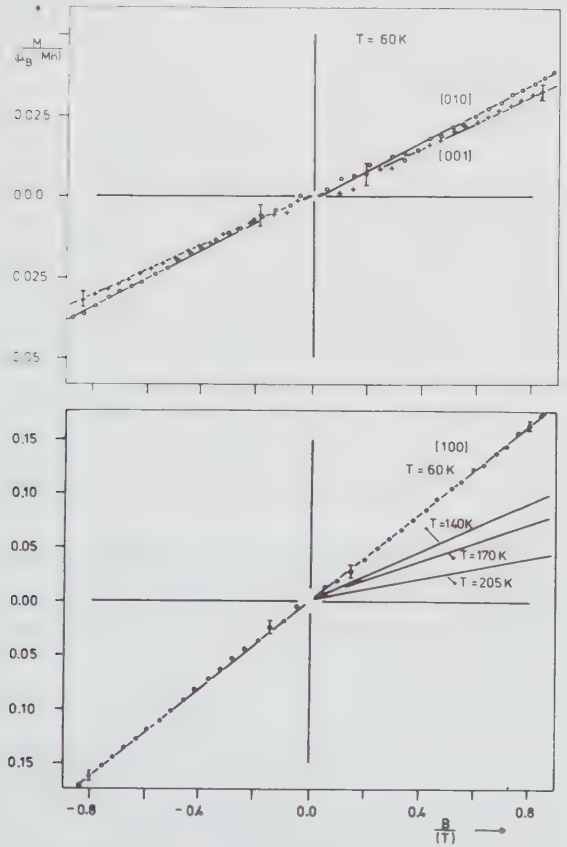



Fig.18 Die Abhängigkeit des magnetischen Momentes vom Magnetfeld für verschiedene Gitterrichtungen (und Temperaturen)

## IV Diskussion

### IVa Anisotropie des magnetischen Momentes

Das magnetische Verhalten von $MnAs_{0.97}P_{0.03}$ in der MnP-Struktur ($D_{2h}^{16}$) wird unterhalb einer Temperatur $T_N$ anisotrop. Daraus ergibt sich, daß $T_N$ eine magnetische Ordnungstemperatur ist. Da das permanente Moment 2.7 $\mu_B$ betragen sollte, das gemessene jedoch maximal 0.14 $\mu_B$ beträgt, muß sich eine spinkompensierte Struktur ergeben. Bei einem reinen Antiferromagneten würde das unterhalb $T_N$ gemessene Moment je nach Richtung abnehmen oder konstant bleiben. In [100] Richtung findet man jedoch eine Zunahme des Momentes bereits direkt unter $T_N$. Das deutet auf eine ferromagnetische Komponente hin, die vermutlich auf eine kleine Kantung der sich kompensierenden Spinmomente von 2.7 $\mu_B$ zurückzuführen ist (parasitärer Ferromagnetismus). Dzyaloshinskiy kommt aus Symmetrieüberlegungen zu dem Ergebnis, daß es in bestimmten Gittertypen bei Antiferromagnetismus zu einer Kantung der Spins kommen kann (Dzyaloshinskiy 1958). Diese Kantung führt Moriya auf die Anisotropie eines Superaustausches zurück (Moriya 1960). Turov weist darauf hin, daß das Auftreten einer solchen ferromagnetischen Komponente in Antiferromagneten eine ebenso allgemeine Erscheinung ist wie die Anisotropie in Ferromagneten (Turov 1965). Die Zahl der Spinstrukturen, in denen parasitärer Ferromagnetismus möglich ist, ist dadurch eingeschränkt, daß die Spinanordnung gewisse Symmetrieeigenschaften aufweisen muß. Die notwendigen Bedingungen sind:

1) Primitive Einheitszelle des Gitters und magnetische stimmen überein.
2) Zwei Atome besitzen parallele Spins, wenn auf der Mitte der Verbindungslinie ein Inversionszentrum liegt.

Für die MnP-Struktur (Fig. 19) kommt Turov in seinen theoretischen Überlegungen zu folgendem Ergebnis:

1) Spins in einer (100)-Ebene sind parallel und antiparallel zu denen in der nächsten.
2) Die Spins liegen in der (010)-Spiegelebene des Kristalls.
3) Die ferromagnetische Komponente steht senkrecht zur antiferromagnetischen Achse.

Liegt die ferromagnetische Komponente in [100]-Richtung, wie in unserem Fall, dann ist die Spinstruktur festgelegt (Fig. 19). In dieser Struktur sind die orthorhombischen Gittervektoren gleichzeitig ausgezeichnete Richtungen der Spinstruktur:
[100] : ferromagnetischer Komponente $\vec{m}$, [001] : antiferromagnetischer Komponente $\vec{l}$, [010]: $\perp \vec{m}$ und $\vec{l}$.

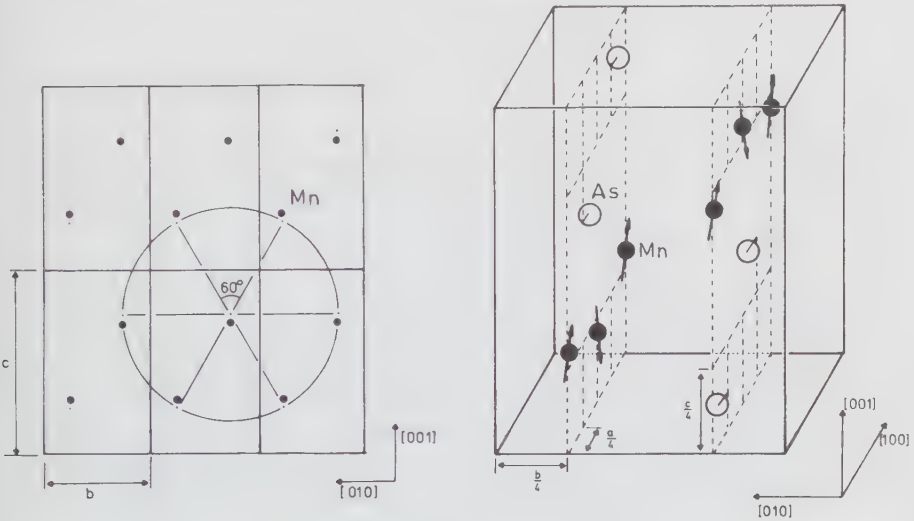



Fig.19 Die nahezu hexagonale Anordnung der Mn-Atome in der (1oo)-Ebene bei kleiner Verzerrung der NiAs-Struktur ($D^4_{6h}$)
Die MnP-Struktur ($D^{16}_{2h}$) der $MnAs_{o.97}P_{o.o3}$-Mischkristalle und die Spinstruktur bei parasitärem Ferromagnetismus(ferromagnetische Komponente in [1oo],Kantwinkel:2.8°)

Die Suszeptibilitäten $\chi_{010}$ und $\chi_{001}$ sollten denen eines normalen Antiferromagneten entsprechen ( $\chi_{010} : \chi_{\perp}$ , $\chi_{001} : \chi_{\parallel}$ ). Dies ist schematisch in Fig. 20 gezeigt, wobei die Kurven I und II aus einem Spinwellenmodell abgeleitet sind und sich in den Anisotropiekonstanten unterscheiden.

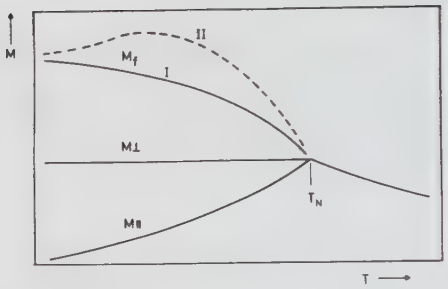



Fig. 20 Erwartete Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung in verschiedenen Kristallrichtungen für die in Fig. 19 gezeigte Spinstruktur

Der Vergleich mit den gemessenen Kurven stimmt für $M_{010}(T)$ recht gut mit der Vorhersage von Turov überein. $M_{001}(T)$ zeigt zwar zunächst eine Abnahme, verschwindet jedoch nicht für $T \to 0$, sondern bleibt bei tiefen Temperaturen näherungsweise konstant. Die ferromagnetische Komponente kann sich in der Spiegelebene vermutlich etwas drehen. Das würde auch die Abweichung der gemessenen $M(\alpha)$-Kurven vom berechneten Verlauf in diesem Temperaturbereich erklären (Fig. 12). In [100]-Richtung findet man, wie erwartet, eine Zunahme des magnetischen Momentes $M_{100}$ mit fallender Temperatur; jedoch sollte die Differenz $M_{100} - M_{010}$ den in Fig. 20 skizzierten Verlauf haben. Der gemessene Verlauf ähnelt einer Überlagerung zweier theoretischer Kurven, wobei nur der bei $T_N$ einsetzende Teil vom Modell vorhergesagt wird. Die unerwartete Zunahme in $M_{100}$-$M_{010}$ bei tiefen Temperaturen deutet auf eine zusätzliche ferromagnetische Kopplung hin, die unterhalb von $T_f$ wirksam wird. Damit ist das Modell von Turov, das sich auf die Vorstellung des anisotropen Superaustausch gründet, nur im Temperaturbereich $T_N$ bis $T_f$ anwendbar.

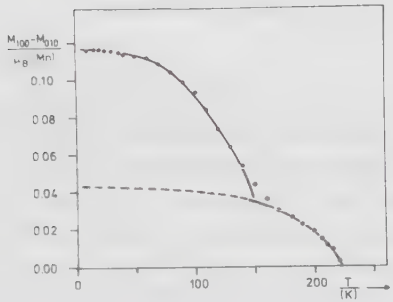



Fig. 21 Die gemessene Temperaturabhängigkeit von $M_{100} - M_{010}$

IVb Doppelaustauschmodell

De Gennes hat in einem ähnlichen Zusammenhang ein Modell der magnetischen Kopplung in einem Schichtantiferromagneten der beschriebenen Art angegeben (de Gennes 1959). Hier werden die Spins durch zwei konkurrierende Mechanismen (negativer Superaustausch, positiver Doppelaustausch) in der Weise gekoppelt, daß innerhalb der Ebenen parallele, senkrecht dazu eine gekantete Ausrichtung erfolgt. In der Temperaturabhängigkeit ergeben sich bei bestimmten Verhältnissen der Kopplungsstärken zwei magnetische Ordnungstemperaturen: eine antiferromagnetische bei $T_N$ und bei tieferen Werten eine ferromagnetische bei $T_f$ ($< T_N$). Fig. 22 zeigt qualitativ die berechnete Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und der reziproken Suszeptibilität im Vergleich zur Messung an $MnAs_{0.97}P_{0.03}$ in [100]-Richtung.

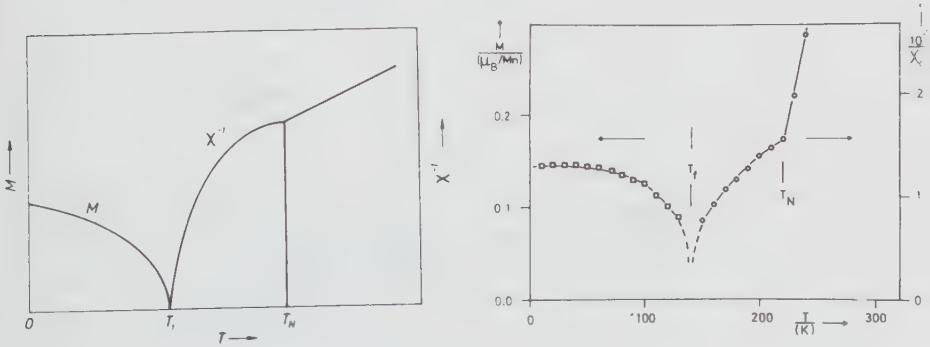



Fig. 22 Die Magnetisierung und die reziproke Suszeptibilität als Funktion der Temperatur

a) nach de Gennes

b) Messungen an $MnAs_{0.97}P_{0.03}$

Man findet eine qualitative Übereinstimmung für $T < T_N$. Das bedeutet aber auch, daß sich im Temperaturbereich zwischen $T_N$ und $T_f$ eine rein antiferromagnetische Spinordnung einstellt. Für Temperaturen oberhalb von $T_N$ darf man nicht das typische Curie-Weiss-Verhalten eines Antiferromagneten erwarten, weil die Gitterkonstante in diesen Verbindungen mit der Temperatur noch variieren.
Das Modell von de Gennes legt lediglich den Winkel zwischen den Spins zweier aufeinanderfolgender Ebenen fest. Von allen noch möglichen gleichwertigen Spinanordnungen wird durch den anisotropen Superaustausch eine einzige energetisch bevorzugt (Fig. 19). Neutronenbeugungsexperimente an $MnAs_{0.92}P_{0.08}$ zeigen eine gekantete Spinstruktur, in der die Spins immer noch in der (010)-Ebene liegen. Das deutet darauf hin, daß auch für Kristalle mit höherer Phosphorkonzentration der anisotrope Superaustausch immer noch die Ebene festlegt, in der die Spins liegen. Der stark mit der Konzentration zunehmende Doppelaustausch führt jedoch zu größeren Kantwinkeln ($\sim 50^{\circ}$) und einer Drehung in der Spiegelebene. Dies zeigt sich auch in dem andersartigen Verlauf der Magnetisierungskurven M(T) bei $MnAs_{0.88}P_{0.12}$ (Fig. 23).

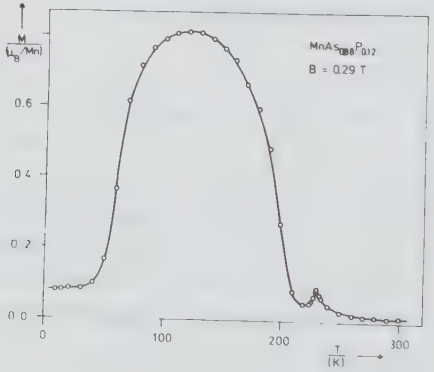



Fig.23 Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung in $MnAs_{0.88}P_{0.12}$

## IV c Austauschwechselwirkungen

Nach den Goodenough-Kanamoriregeln sollten die $Mn^{3+}$-Ionen im high-spin-Zustand antiferromagnetisch oder schwach ferromagnetisch, $Mn^{3+}$-Ionenpaare im low-spin-Zustand antiferromagnetisch koppeln. Tatsächlich findet man starken Ferromagnetismus in hexagonalem MnAs ($T_c$ = 400 K) und eine antiferromagnetische Ordnungstemperatur $T_N$ in orthorhombischem $MnAs_{0.97}P_{0.03}$. Die Beobachtung gekanteter Spinstrukturen legt jedoch bereits nahe, daß kein reiner Superaustausch vorliegt, sondern daß diesem noch Doppelaustauschanteile überlagert sind. Die Existenz von Superaustauschmechanismen folgt im Rahmen dieser Untersuchungen aus der Möglichkei die Anisotropie des magnetischen Momentes durch anisotropen Superaustausch nach Dzyaloshinskiy-Moriya zu beschreiben. Die Existenz von Doppelaustauschmechanismen folgt aus der Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes durch eine Überlagerung von antiferromagnetischem Superaustausch und ferromagnetisc koppelnden Transferelektronen (Doppelaustausch) zu beschreiben. Beide Mechanismen sollten wie bei lokalisierten Kationenpaaren auf Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Zuständen eines Mn-Ionenpaares beruhen. Die Transferelektronen sollten mit den freien d-Leitungselektronen identisch sein, und die Wechselwirkung der noch gebundenen d-Elektronen mit den p-Valenzzuständen der Anionen soll den Superaustausch ergeben.

## V Zusammenfassung

$MnAs_{0.97}P_{0.03}$-Mischkristalle zeigen unterhalb einer Ordnungstemperatur $T_N$ ein stark anisotropes Verhalten in der Magnetisierung M.Die in verschiedenen Kristallrichtungen gemessenen Magnetisierungen bilden ein Ellipsoid,dessen Hauptachsen mit den orthorhombischen Kristallachsen zusammenfallen.In der Temperaturabhängigkeit zeigt $M_{100}$ einen starken Anstieg,während $M_{010}$ und $M_{001}$ fast konstant bleiben.Das Verhalten läßt sich durch eine fast kompensierte Spinanordnung (nahezu kollinearer Antiferromagnetismus) beschreiben,bei der es wegen eines anisotropen Superaustausches nach Dzyaloshinskiy-Moriya zu einer gekanteten Struktur kommt.Bei einer Temperatur $T_f$ ($< T_N$) findet man eine Zunahme in $M_{100}$,die als Zunahme des Kantwinkels gedeutet wird.Dieses Verhalten legt nahe,daß zum anisotropen Superaustausch ein ferromagnetisch koppelnder Doppelaustausch hinzukommt (de Gennes).

## Literaturverzeichnis

Bärner,K.,1971,
Phys.Lett.,35A,333

Bärner,K.,
Habilitation Göttingen 1976

Dzyaloshinsky,I.,1958,
J.Phys.Chem.Sol.,4,241

De Gennes,P.G.,1959,
Phys.Rev.,118,141

Goodenough,J.B.,1963,
Magnetism and the Chemical Bond
J.Wiley and Sons,New York and London(1963)

Hall,E.L.,Schwartz,L.H.,Felcher,G.P.,and Ridgley,D.H.,197o,
J.Appl.Phys.,41,939

Johari,O.,and Thomas,G.,1969,
Techniques of metals research
J.Wiley and Sons,New York and London(1969)

Moriya,T.,196o,
Phys.Rev.,12o,91

Roger,A.,and Fruchart,R.,1968,
Mater.Res.Bull.,3,253

Schwartz,L.H.,Hall,E.L.,and Felcher,G.P.,1971,
J.Appl.Phys.,42,1621

Turov,E.A.,1965,
Physical Properties of Magnetically Orderd Crystals
Acedemic Press,New York and London(1965)

Wilson,R.H.,and Kasper,J.S.,1964,
Acta Cryst.,17,95

Dem Direktor des IV.Physikalischen Institutes,Herrn Prof. Dr. H.-U. Harten,der die vorliegende Arbeit ermöglicht hat, gilt mein besonderer Dank.
Für zahlreiche Anregungen und wertvolle Hinweise danke ich Herrn Dr. K. Bärner.Herrn Univ. Doz. Dr. W. Schröter bin ich für viele hilfreiche Diskussionen sehr verbunden.

Lebenslauf

Am 7.11.47 wurde ich als Sohn des Landwirts Ernst Berg und seiner Frau Wilhelmine,geb. Wahmeier,in Ovenstädt geboren.
Nach dem Besuch der Volksschule in meinem Heimatort von Ostern 1954 bis 1961 trat ich in das Staatliche Aufbaugymnasium in Petershagen ein.Dort legte ich im Herbst 1966 die Reifeprüfung ab.
Im Wintersemester 1966/67 begann ich das Studium der Physik in Göttingen,das ich nach dem ersten Semester zur Ableistung meines Wehrdienstes für 1 1/2 Jahre unterbrach.Im Wintersemester 1968/69 setzte ich das Studium fort,bestand das Vordiplom im Sommer 197o und schloß mein Studium in Göttingen am 3o.1o.1973 mit dem Diplom ab.
Seither bin ich als wissenschaftlicher Angestellter der DFG tätig.
Ich bin seit 1971 verheiratet und habe zwei Kinder.

Göttingen,im März 1976 Hermann Berg